Zur Kenntniss der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren und deren Umwandlung in Pyridin- & Hexamethylenderivate.

Ueber Hydroxamsäuren der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

CARL HOFFMANN

aus **Haida** (Nord-Böhmen).

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmann
1890.

Zur Kenntniss der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren und deren Umwandlung in Pyridin- & Hexamethylenderivate.

Ueber Hydroxamsäuren der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

CARL HOFFMANN

aus **Haida** (Nord-Böhmen).

Uster-Zürich
Druck von A. Diggelmann
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0142

Herrn

Hofrath Dr. R. Schmitt

Professor an der königl. technischen Hochschule
zu Dresden

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet vom

VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

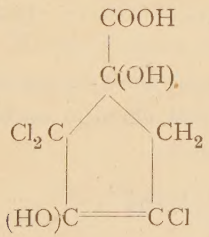
Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch**, dessen Assistent zu sein ich die Ehre hatte und auf dessen Veranlassung der grössere Theil dieser Arbeit ausgeführt wurde, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für den vielfachen Rath und die Unterstützung, die er mir während der Durchführung dieser Untersuchungen zu Theil werden liess.

I.

Zur Kenntniss der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren und deren Umwandlung in Pyridin- und Hexamethylen-Derivate.

Das primäre Spaltungsproduct aus Phenol durch Chlor in alkalischer Lösung ist nach den Untersuchungen von Prof. *A. Hantzsch*[1]) eine Säure von der empirischen Formel $C_6H_5Cl_3O_4$, und ein Derivat des ringförmigen Kohlenwasserstoffs C_5H_8, für welchen *Zincke* den Namen R-Penten vorschlägt. Die betreffende Säure erhält hiernach die Bezeichnung einer **Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure** und entspricht folgender Strukturformel

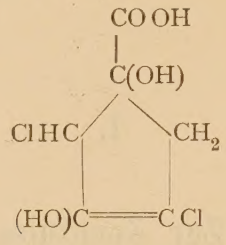
(1)



[1]) Berichte XXII, 1246.

Dieselbe liefert reducirt die ganz ähnliche **Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure** [1])

(2)



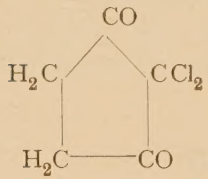
Beide Säuren gehen durch Schwefelsäure unter Verlust von Salzsäure und Sprengung des C_5-Ringes in offene Diketonsäuren, in chlorirte Diketoamenylcarbonsäuren über[2]),

(3) $CHCl_2—CO—CH = CH—CO—COOH$

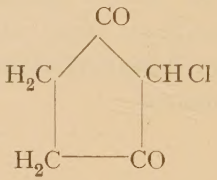
(4) $CH_2Cl—CO—CH = CH—CO—COOH$

aus welchen wieder, auffallender Weise durch Destillation unter nochmaliger Schliessung des C_5-Ringes, chlorirte Diketopentamethylene entstehen [3])

(5)



(6)



Die Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure (2) liefert ausserdem durch Natronhydrat ein dem zuletzt bezeichneten Keton isomeres Orthodiketon [4])

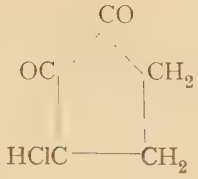
[1]) Berichte XXII, 1246.

[2]) l. c. pag. 1250.

[3]) l. c. pag. 1252.

[4]) l. c. pag. 1252.

(7)



und letzteres zeigt noch merkwürdigere Umsetzungen; es geht durch Ammoniak in β-Chlorpyridin [1]) und durch Schwefelwasserstoff in α-Thiophenaldehyd [2]) über.

Den chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren an die Seite zu stellen ist die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, welche sich aus der Chloranilsäure durch Aufnahme der Elemente des Hypochlorits bildet [3]); in naher Beziehung zu diesen von Prof. ***A. Hantzsch*** untersuchten Körpern stehen die Carbonsäuren, welche ***Zincke*** aus den Chlorirungsproducten des β-Naphtochinons, β-Amidonaphtols und α-Naphtols durch Einwirkung von Alkali erhalten hat.

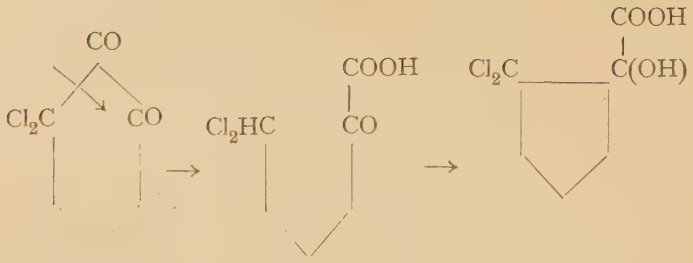
Die Entstehung der ursprünglichen Säure und aller ihr ähnlich constituirten Verbindungen ist, wie ***Zincke*** zuerst gezeigt hat, auf die vorherige Bildung der Gruppe CO—CO—CCl_2 in einem C_6-Ringe zurückzuführen, welcher nach vorheriger Aufnahme der Elemente des Wassers sich zwischen CO und CCl_2 spaltet und so indirect Veranlassung zur Bildung eines Fünfringes gibt:

---

[1]) Berichte XXII, 2834.

[2]) l. c. pag. 2838.

[3]) Berichte XXI, 2421.



Zur Zeit, als diese Untersuchungen begonnen wurden, war die Constitution des zuerst aufgefundenen Spaltungsproductes des Phenols noch nicht sicher festgestellt; besonders war noch nicht sicher bewiesen, ob in demselben wirklich ein Carboxylderivat oder nicht etwa nur ein stark saures Phenol vorlag. Ebenfalls fehlte dazumal noch eine sichere Darstellungsmethode mit guter Ausbeute. Die hierauf bezüglichen Versuche sollen zuerst angeführt werden.

Ueber die Darstellung der Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure.

Nach einer früheren Vorschrift[1]) wird 1 Theil Phenol durch Natronlauge vom specif. Gewicht ungefähr 1,12 in mässigem Ueberschuss gelöst, die Flüssigkeit mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt und in dieselbe unter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Hiebei färbt sich die Lösung, wird endlich dunkelbraun und scheidet sodann rothbraune halbfeste Massen ab, welche durch Zusatz von Natron wieder

[1]) Berichte XX, 2781.

in Lösung zu bringen sind. Man wechselt mit dem Einleiten von Chlor resp. Zusatz von Natronlauge so lange ab, bis die über den Abscheidungen stehende Flüssigkeit eine sattgelbe Farbe angenommen hat und dieselbe auch durch Zusatz überschüssigen Natrons beibehält. Nachher wird angesäuert, ausgeaethert, und die schlecht krystallisirende Rohsäure durch Ueberführung in ihr gut krystallisirendes Ammonsalz gereinigt.

Allein als anfänglich genau auf die eben angegebene Weise verfahren wurde, zeigte es sich, dass trotz sorgfältigen Operirens die Chlorirung bisweilen unregelmässig verlief; auch hatte man, da die Farbenumschläge nie ganz in derselben Nüance auftraten, keinen sicheren Anhaltspunkt, wann das Einleiten des Chlors zu unterbrechen war; wohl in Folge dessen waren die Ausbeuten sehr schwankend und zuweilen ziemlich gering. Daher wurden die zu chlorirenden alkalischen Phenollösungen nur mehr mit gewogenen Mengen von Phenol und Natronlauge bestimmter Concentration hergestellt, und stets in gewissen Phasen die Ausbeuten an Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure bestimmt. Demnach erzielt man, wie durch systematische Versuche mit bestimmten Mengen Phenol und wechselnden Mengen Natronhydrat ausprobirt wurde, die günstigsten Resultate folgendermassen:

40 g Phenol werden in 800 g einer Natronlauge gelöst, welche auf 10 Theile Wasser 1 Theil käufliches Natronhydrat enthält; diese Flüssigkeit wird, da die Ausbeute nach besonders angestellten Versuchen von der Concentration kaum abhängt, möglichst wenig, d. i. bis zu $1\,^1/_2$ L verdünnt. Hierauf leitet man unter Kühlung mit Eiswasser alsbald einen starken Chlorstrom ein und hat nun, wie schon die erste Vorschrift besagt, vor allem auf den eintretenden Farbenumschlag zu achten, denn derselbe bildet zu Ende der Operation das wichtigste Moment für das Gelingen derselben. Die Flüssigkeit nimmt

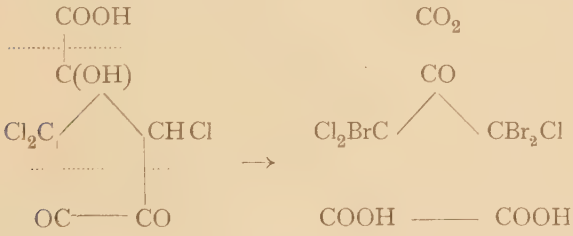
anfangs verschiedene hellbraune Farbentöne, sodann eine dunkelbraune Farbe an und wird endlich schwarz. Zuweilen wurde auch, ohne dass die Ursache festgestellt werden konnte, beobachtet, dass die Lauge, ohne vorher erst braun geworden zu sein, plötzlich einen Umschlag in Schwarz zeigte. Bei weiterer Behandlung mit Chlor wird die schwarze Lösung wieder braun, und scheidet in diesem Stadium viele Massen röthlicher Substanzen ab, welche vorwiegend aus Trichlorphenol bestehen; ist sie endlich hellchokoladebraun geworden, so ist die Operation beendet, welcher Punkt bei genügend starkem Chlorstrom für 40 g Phenol in etwa $1\,^1/_2$ Stunden erreicht wird. Unterbricht man die Chlorirung früher als bei diesem Punkte, so ist die Ausbeute an Säure gering; die aetherischen Extracte enthalten neben ihr auch bedeutende Quantitäten einer heftig nach Orthochlorphenol riechenden syrupösen Substanz. Chlorirt man über diese Phase hinaus, so wird zwar eine ziemlich reine Säure, aber nur in geringer Menge erhalten. Man säuert hierauf an, lässt zum Zweck besseren Filtrirens einige Stunden lang an einem kühlen Orte stehen, und verarbeitet das klare Filtrat des Weiteren im Wesentlichen nach der ersten Vorschrift. Dasselbe wird 2—3 Mal tüchtig mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen desselben hinterbleiben gelb bis braun gefärbte Extracte, welche bei längerem Stehen zu Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure erstarren. Durch Absaugen oder Abpressen kann diese direct gewonnene Säure aber kaum völlig und nur unter grossen Verlusten gereinigt werden; man löst sie desshalb etwa in dem gleichen Volumen Wasser und neutralisirt mit concentrirtem Ammoniak unter Kühlung; alsdann scheidet sich ihr Ammonsalz in wohl ausgebildeten Krystallen ab, die auf dem Saugfilter nur wenig mit absolutem Alkohol gewaschen zu werden brauchen, um völlig rein zu sein. Aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Salzsäurezusatz und mässige

Abkühlung das Hydrat der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure gefällt.

Die Ausbeuten an Ammonsalz sind unter genauer Beobachtung angegebener Vorschriften gut. Man erhält stets etwas über 50 p. Ct., häufig bis 70 p. Ct., in besonders günstigen Fällen sogar bis 100 p. Ct. vom Gewichte des angewandten Phenols an reinem Ammonsalz.

Spaltung der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure durch Chlor in alkalischer Lösung.

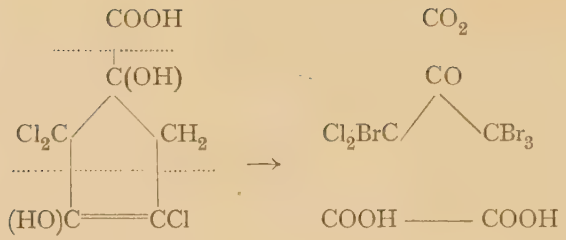
Analog wie die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure aus Chloranilsäure durch Brom in wässriger Lösung in Kohlensäure, Oxalsäure und Trichlortribromaceton zerfällt [1])



wird nach Prof. *A. Hantzsch* auch die Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure durch Brom in wässriger Lösung, indess erst bei 130°, in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton gespalten [2]).

---

[1]) Berichte XXII, 1238.
[2]) Berichte XXII, 1246.



Aber auch **Chlor** wirkt auf diese Säure in ähnlichem Sinne ein; zwar wird sie in heisser wässriger Lösung durch Chlor allein nicht verändert, wohl aber **bei Anwesenheit von Akali**; alsdann wird natürlich anstatt Hexachloraceton Chloroform entstehen. Es ist daher leicht begreiflich, wesshalb eine alkalische Phenollösung bei weiterem Chloriren über die bezeichnete Phase hinaus entweder nur eine geringe oder gar keine Ausbeute an Säure liefert. Daher zeigen stark alkalische Phenollösungen, welche etwa auf 50 g Phenol 1500 g Natronlauge von der Concentration 1 : 10 enthalten, beim Behandeln mit Chlor unter Kühlung ein wesentlich anderes Verhalten als jene mit geringerem Alkaligehalte; sie wechseln nicht die Farbe, sondern bleiben hell, und kann man in ihnen anfangs durch Ansäuern und Ausaethern Trichlorphenol in erheblicher Menge nachweisen. Doch in demselben Maasse wie jenes abnimmt, nimmt die Bildung von Chloroform zu, und dieser Uebergang tritt bisweilen sogar sehr rasch unter starker Wärmeentwicklung ein. Hierbei tritt die Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure nur als kaum fassbares Zwischenproduct auf; ihre Isolirung gelang hiernur selten und stets war sie dann von Chloroform und Trichloressigsäure, sowie von syrupösen Substanzen begleitet, die keine Neigung zur Krystallisation zeigten, welche aber bei weiterer Behandlung mit Chlor in alkalischer Lösung auch endlich in Kohlensäure, Oxalsäure und Chloroform übergingen. Wahrscheinlich stehen sie in naher Be-

ziehung zu jenem Producte, das aus Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure und Brom in wässriger Lösung bei 90—100° entsteht, und auf das später näher eingegangen werden wird.

Nachweis der Carboxylgruppe in der „Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure".

Das primäre Spaltungsproduct des Phenols, die Säure $C_6H_5Cl_3O_4$, besitzt allerdings, nach den von Prof. *Hantzsch* aufgefundenen Reactionen, alle Eigenschaften einer echten Carbonsäure; auch spricht die Natur der analogen Spaltungsproducte aus Substanzen der Naphtalinreihe, welche *Zincke* entdeckt hat, für die Anwesenheit von Carboxyl in all' diesen Körpern; indess war, worauf bereits hingewiesen wurde, besonders zur Zeit ihrer Entdeckung noch zweifelhaft geblieben, ob sie wirklich eine Carboxylverbindung und nicht etwa nur ein stark saures Phenol darstellte. Allerdings sprach auch schon die leichte Aetherificirbarkeit derselben durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung dafür, wie Prof. *Hantzsch* von vornherein annahm, dass in ihr eine echte Säure vorlag; allein trotzdem war der scharfe Nachweis der Carboxylgruppe im Complex $C_6H_5Cl_3O_4$ noch zu erbringen, umsomehr das Vorhandensein derselben für den Verlauf des Prozesses von grösstem Belange war. Nur die Gegenwart von COOH zwnigt zur Annahme, dass die Säure wirklich durch Spaltung des Benzolmoleküls entstanden ist, da ein Carboxyl als Glied einer geschlossenen Kette von Kohlenstoffatomen nicht denkbar ist. Es musste auch zugegeben werden, dass der Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in dieser Säure durch

ihre Aetherificirung durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung noch nicht mit dem nöthigen Grade von Sicherheit erbracht war. Mit Recht hat *Bamberger* darauf eingeworfen[1]), dass in der Aetherificirbarkeit eines Körpers durch Salzsäure kein absolut sicherer Nachweis für das Vorhandensein eines Carboxyls liege, da sich einige Phenole, z. B. Phloroglucin und β-Naphthol ganz analog verhielten, und dass daher dieses Spaltungsproduct aus Phenol immer noch ein stark saures Phenolderivat hätte sein können. Die Anwesenheit von COOH wurde indessen direct bewiesen durch das

Verhalten des Methylesters der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure gegen Alkali.

Alle echte Phenolaether gleichen in ihrem Verhalten gegen Alkali und Jodwasserstoffsäure den Aethern der Fettreihe; gegenüber Alkalien bleiben sie, selbst wenn sie in denselben löslich sind, vollständig stabil und nur von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure in der Hitze werden sie in ihre Componenten gespalten. Auch Phenolaether mit negativen Radicalen machen hievon keine Ausnahme; selbst das stark negative Trinitroanisol, der Pikrinsaureaether, das am ehesten mit der zu untersuchenden Substanz hätte verglichen werden können, wenn sie ein Phenolaether gewesen wäre, zerfällt erst beim Kochen mit starker Kalilauge in Alkohol und Kaliumpikrat.[2])

Ganz anders dagegen verhält sich der Methylester der vorliegenden Säure gegenüber Alkali.

Als in eine Suspension des Esters in Wasser, worin derselbe nur wenig löslich ist, bei gewönlicher Temperatur in geringen Portionen vorsichtig Alkali bis zur vollständigen

[1]) Berichte XXI, 1900.

[2]) *Salkowsky*, Ann. Chem. Pharm. 174, 259.

Lösung zugesetzt wurde, liess selbst eine sofort herausgenommene Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr erkennen. Wurde hierauf die gesammte Flüssigkeit angesäuert, so enthielt der aetherische Extract derselben ausschliesslich die regenerirte Säure, welche durch das charakteristische Ammonsalz identifizirt wurde.

Auch das Verhalten des Methylesters der Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure gegen Alkali ist genau das des Esters der chlorreicheren Säure.

Der bisher noch nicht beschriebene

Methylester $C_5H_3\overset{(OH)_2}{Cl_2}COOCH_3$

entsteht glatt durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung von Dichlorsäure mit Salzsäuregas und krystallisirt beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in rhombischen Tafeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Aus Holzgeist mehrmals umkrystallisirt, reagirt derselbe neutral und schmilzt unzersetzt bei 177—178°.

0,14805 g Substanz gaben 0,1912 g Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
$C_5H_3(OH)_2Cl_2 . COOCH_3$		
Cl	31,33	31,87 p.Ct.

Mit Alkali zersetzt er sich, wie erwähnt, ebenfalls augenblicklich und bereits in der Kälte; beide Ester sind also im Vergleich mit Phenolaethern ausserordentlich leicht verseifbar; sie documentiren hierdurch die Anwesenheit von $COOCH_3$, und die Säuren selbst sind daher echte Carbonsäuren.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass die Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure, wie auch ihrer stark sauren Natur als halogenisirte Carboxylverbindung nach zu erwarten war, ein hohes molekulares Leitungsvermögen besitzt. Die betreffenden Versuche, welche Herr Prof. *Ostwald* die Güte hatte ausführen zu lassen, ergaben folgende Werthe:

(v bedeutet die Verdünnung in Litern, μ das molekulare Leitungsvermögen der Substanz bei 25^0, bezogen auf Siemenseinheiten.)

v	μ
64	185,3
128	226,5
256	267,0

Aus diesen Daten berechnet sich der Affinitätscoefficient $k = 0{,}89$ [1]), derselbe, welchen die doch recht starke p-Nitrosalicylsäure besitzt.

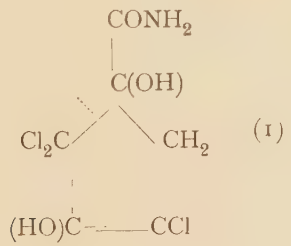
[1]) Vergl. *Ostwald*, Affinitätsgrössen organischer Säuren.

Einwirkung von Ammoniak auf die Methylester der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren; Ueberführung derselben in Pyridinderivate.

Wie in der Einleitung angeführt ist, zeigen Tri- und Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure eine Reihe merkwürdiger Umlagerungen, durch welche, je nach den Umständen, offene Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen, aber auch Pentamethylenderivate, ja sogar Pyridin- und Thiophenderivate erhalten werden. So konnte eine noch eingehendere Untersuchung dieser beiden Säuren vielleicht in ähnlicher Richtung unerwartete Resultate liefern; in der That bildet die Einwirkung von Ammoniak auf die Methylester der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren eine Ueberführung derselben in Pyridinderivate.

Die so entstandenen Producte besitzen zwar die Zusammensetzung, nicht aber das Verhalten der betreffenden Säureamide; dieselben enthalten den Stickstoff sehr innig, d. i. wahrscheinlich ringförmig gebunden; ihre Entstehung bedeutet daher gewissermassen, da sie in letzter Instanz aus Phenol hervorgegangen sind, eine **indirecte Umwandlung des Phenols in Pyridinderivate.**

So entsteht aus Ammoniak und dem Ester der Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure zwar gewiss zuerst das Amid (1),



(1)

allein der Pentamethylenring desselben wird sogleich an seiner schwächsten Stelle gespalten, und nunmehr aus dem so entstandenen offenen Amid (2)

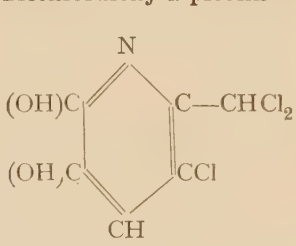
$$NH_2 — CO — CO — CH_2 — C\,Cl = C(OH) — CH\,Cl_2 \quad (2)$$

der Pyridinring wie Formel (3) ausdrückt geschlossen;

$$NH — CO — CO — CH_2 — C\,Cl = CH — CH\,Cl_2 \quad (3)$$

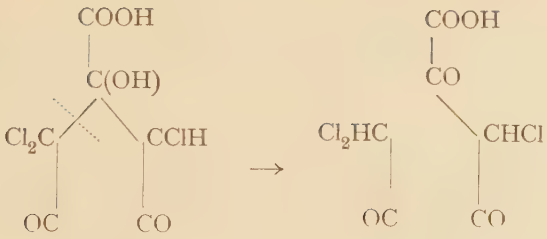
gleichzeitig werden sich aber die Gruppen NH—CO in N=C(OH) und CO—CH_2 in C(OH)=CH umwandeln; das Endproduct wird demnach zu einem

Trichlordioxy-α-picolin



Ehe die betreffende Versuche selbst beschrieben werden, sei noch darauf hingewiesen, dass die an sich vielleicht etwas auffallende Spaltung des C_5—Ringes an der bei Formel (1) angedeuteten Stelle auch bei der gleichen Säure durch Schwefelsäure bereits ausgeführt worden ist, allerdings unter gleichzeitigem Austritt von Salzsäure unter Bildung der offenen Dichlor-Diketoamenylcarbonsäure, COOH—CO—CH=CH—CO—$CH\,Cl_2$; desgleichen bei der bereits mehrfach erwähnten Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure unter Bildung von Trichlordiacetylglyoxylsäure nach folgendem Schema [1])

[1]) Berichte XXI, 2421.



Ammoniak in alkoholischer Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Methylester der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure nicht ein; der trockene Ester reagirt jedoch beim gelinden Erwärmen mit Ammoniak. Lässt man das Gas über denselben strömen, so schmilzt er allmählich zusammen, und beim Verdunsten des gebildeten Alkohols erstarrt die Masse zu nadelförmigen Krystallen, die indess immer beträchtliche Mengen unveränderten Esters enthalten. Quantitative Ausbeuten erhält man aber nach folgendem Verfahren, nach welchem man auch sogleich bedeutende Mengen Esters verarbeiten kann:

Der trockene Ester wird im Einschmelzrohr ungefähr mit dem dreifachen Volumen absoluten Methylalkohols zusammengebracht; man sättigt hierauf das Gemisch unter Kühlung mit trockenem Ammoniakgas und erwärmt nach dem Zuschmelzen des Rohrs 15 Minuten lang im Wasserbad auf 80°. Diese Temperatur darf keinesfalls überschritten werden, denn schon bei 90° tritt theilweise Verkohlung und bei 120° vollständige Zersetzung ein. Hat man zur Darstellung vollkommen salzsäurefreien Ester genommen, so darf eine Probe der Lösung nach dem Ansäuern, mit Silbernitrat versetzt, keine Fällung geben. Den schwach braun gefärbten Rohrinhalt engt man auf dem Wasserbade ungefähr bis zur Syrup-

consistenz ein, löst hierauf in wenig heissem Wasser, filtrirt rasch — zweckmässig im Dampftrichter — und lässt langsam erkalten.

Man erhält alsdann schön ausgebildete, oft centimeterlange rhombische Prismen, die im lufttrockenen Zustande einen grossen Glanz besitzen. In kaltem Wasser ist die Substanz nur schwer löslich, ziemlich leicht jedoch in heissem Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Durch wiederholtes, mindestens viermaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf den Schmelzpunkt 193—194° gebracht, entspricht sie alsdann der Formel $C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$.

I. 0,1715 g Substanz gaben 0,1543 g Kohlensäure und 0,066 g Wasser.

II. 0,1936 g Substanz gaben 0,1713 g Kohlensäure und 0,07795 g Wasser.

III. 0,0976 g bei 70—80° getrocknete Substanz gab 0,1711 g Chlorsilber.

IV. 0,23045 g Substanz lieferten bei 20° und 726 mm 9,5 ccm Stickstoff.

V. 0,20085 g Substanz gaben bei 20° und 715,5 mm 9,3 ccm Stickstoff.

Oder in Procenten:

Berechnet für		Gefunden					
$C_6H_4Cl_3O_2N + 4H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	23,95	24,53	24,13	—	—	—	p.Ct.
H	4,00	4,21	4,47	—	—	—	»
Cl	35,38	—	—	35,33	—	—	»
N	4,66	—	—	—	4,56	4,97	»

Bei 70—80° entweichen leicht 3 Moleküle Wasser.

I. 0,4177 g Substanz verloren 0,0771 g Wasser,

II. 0,3521 g Substanz gaben ab bei 75° 0,0638 g Wasser,

in Procenten:

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_6Cl_3O_3N+3H_2O$			
H_2O	17,98	18,46	18,11 p.Ct.

Das vierte Molekül Wasser verschwindet indess erst allmählich bei 130—135°.

I. 0,2127 g Substanz verloren 0,0511 g Wasser,

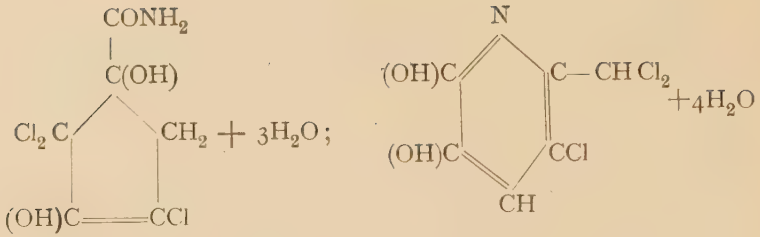
II. 0,3813 g Substanz verloren 0,0935 g Wasser,

in Procenten ausgerechnet:

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_4Cl_3O_2N+4H_2O$			
H_2O	23,98	24,00	24,50 p.Ct.

Die vollkommen entwässerte Substanz beginnt bei 140° zu sublimiren, wobei sie in dünnblättrige Krystalle übergeht. Bei diesen Temperaturen bleibt nur reine Substanz unzersetzt, namentlich muss sie absolut frei von Ammonsalz der Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure sein, dessen Zersetzungspunkt bereits bei 125° liegt.

Der vorliegende Körper könnte nun allerdings der empirischen Formel nach eben so gut ein wasserhaltiges Amid der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure wie ein Trichlordioxypicolin darstellen; das erstere müsste indess nur 3, nicht 4 Moleküle Krystall-Wasser enthalten, bez. verlieren können, und ein Verlust von 4 Molekülen Wasser ist nur bei dem Pyridinderivat möglich.



Die Versuche haben also die Anwesenheit von 4 Molekülen Wasser ergeben, somit indirect die Pyridinformel bestätigt.

Vor Allem aber besitzt der Körper eine Beständigkeit, wie sie einem Säureamid schwerlich zukommen dürfte.

In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ist er bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze aber leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder, ohne auch nur Spuren von Ammonsalz zu bilden. Proben, welche aus heisser concentrirter Schwefelsäure zurück gewonnen wurden, schmolzen wieder bei 193—194°. Die Beständigkeit des Körpers gegenüber starken Säuren kann sogar für seine Reindarstellung benützt werden; schon durch einmalige Umkrystallisation aus Schwefelsäure erhält man aus minder reiner Substanz sofort solche vom richtigen Schmelzpunkt.

Auch salpetrige Säure ist auf den Körper ohne jede Einwirkung; selbst als dieselbe in seine kochende wässrige Lösung eingeleitet wurde, blieb er intakt, während doch hierbei aus einem Amid die Säure regenerirt werden sollte.

Gegenüber Alkalien ist die Substanz ebenfalls merkwürdig stabil; sie wird von denselben zwar leicht zu salzartigen Verbindungen gelöst, aber erst beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge langsam unter Bräunung und schwacher Ammoniakentwicklung zersetzt. Diese Beständigkeit fällt um so mehr auf, als die Muttersubstanz derselben, der Ester, von Kali oder Natronlauge glatt verseift wird.

Ein Amid der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure wäre endlich auch von Brom in wässriger Lösung in gleichem Sinne wie die Säure gespalten worden, also in unsymmetrisches Tetrabromdichloraceton, Oxalsäure und Kohlensäure. Allein der Körper lieferte mit Brom und Wasser kein Perhalogenaceton, sondern eine gegen Alkali beständige Substanz, welche wahrscheinlich ein halogenisirter Kohlenwasserstoff war.

Das Trichlordioxy-α-Picolin, der eben beschriebene Körper, besitzt, obwohl die Reaction seiner Lösung neutral ist, doch die Eigenschaften einer schwachen Säure. Es löst sich nicht nur in Natronhydrat, sondern auch in Ammoniak und liefert beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure ein festes, krystallisirendes Ammonsalz. Dasselbe reagirt alkalisch und erzeugt mit Silbernitrat einen weissen, leicht reduzierbaren und mit Kupfersalz einen grünlich-weissen Niederschlag.

Aehnliches Aussehen und Verhalten zeigen auch die bisher bekannten Oxypyridine. Sie sind ebenfalls feste, krystallisirende Verbindungen, und speciell das Dioxy-α-picolin aus der Komenaminsäure[1]) bildet gleich dem Trichlordioxy-α-picolin grosse rhombische Prismen (krystallwasserfrei). Allerdings haben die Oxypicoline im Allgemeinen nicht nur Phenolcharakter, sondern auch schwach basische Eigenschaften, bilden also meist mit starken Säuren Salze. Wenn indess das vorliegende Picolin-

---

[1]) *Ost*, J. pr. Ch (N. F.) 27, 258; *Bellmann*. J. pr. Ch. (N. F.) 29, 14.

derivat auch mit Säuren keine Salze liefert, so erscheint dies bei seinem hohen Chlorgehalte nicht auffällig.

Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagirt das Trichlordioxy-α-picolin unter keinen Umständen; es ist eben kein Keton, sondern vielmehr eine Oxyverbindung und liefert dem entsprechend mit Essigsäureanhydrid ein

Diacetylderivat, $C_6H_2(OCOCH_3)_2Cl_3N+2H_2O$.

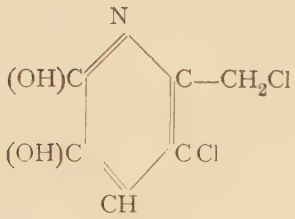
Man suspendirt die scharf getrocknete Substanz in Essigsäureanhydrid und kocht längere Zeit, da die Acetylirung nur allmählich geschieht. Mit Ammoniak vorsichtig ausgefällt, stellt der Diacetylkörper undeutlich ovale Aggregate dar, die noch 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Derselbe ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Alkohol und lässt sich nur schwierig verseifen; mehrmals aus Sprit umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt 184—185°.

0,15415 g Substanz gaben 0,1944 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_6H_2(OCOCH_3)_2Cl_3N+2H_2O$		Gefunden
C	34,46.	34,39 p.Ct.
H	3,45	3,52 »

Obwohl das Trichlordioxy-α-Picolin aus der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure sich nicht mehr in dieselbe zurückverwandeln lässt, so zeigt es doch bei der Reduction ein derselben ähnliches Verhalten insofern, als hierbei ebenfalls von den beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Chloratomen das eine durch Wasserstoff ersetzt wird; man erhält so ein

Dichlordioxy-α-Picolin.



Die Reduction kann hier wie bei der Carbonsäure entweder durch Natriumamalgam oder vortheilhafter durch Zinkstaub in ammoniakhaltiger Lösung geschehen. Man bringt die Substanz in verdünntes Ammoniak und setzt, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, portionenweise Zinkstaub unter Umschütteln hinzu. Sobald sich das Gemisch auf weiteren Zusatz von Zink nicht mehr von selbst erwärmt, steigert man die Temperatur noch auf dem Wasserbade bis auf 50^0 und kühlt nachher sogleich ab. Die Reduction ist dann sicher beendet, und aus der vom überschüssigen Zink abfiltrirten Lauge kann alsdann der reducirte Körper direct durch Eindampfen gewonnen werden.

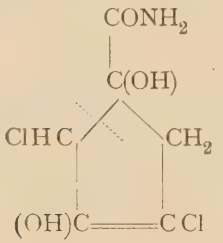
Derselbe gleicht in seinem Aussehen völlig dem Trichlordioxy-α-Picolin; er krystallisirt ebenfalls in rhombischen Säulen, die den früheren täuschend ähnlich sehen, zeigt sogar, vollständig gereinigt, denselben Schmelzpunkt ($193—194^0$) wie seine Muttersubstanz und löst sich nur, entsprechend dem geringeren Chlorgehalte, leichter in Wasser.

0,1249 g Substanz gaben 0,1417 g Kohlensäure und 0,046 g Wasser.

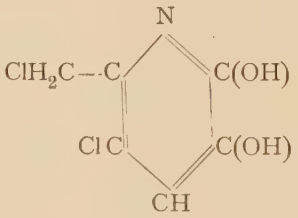
Berechnet für $C_6H_3(OH)_2Cl_2N + 2H_2O$	Gefunden
C 31,33	30,94 p.Ct.
H 3,91	4,09 »

Dass diesem durch Reduction erhaltenen Dichlordioxy-α-Picolin die obige Constitutionsformel zukommt, wird dadurch bewiesen, dass es auch durch Einwirkung von Ammoniak auf den bereits beschriebenen Ester der bekannten Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure erhalten werden kann. Beide Substanzen wirken aber erst bei 130° auf einander ein, während, wie erwähnt wurde, der Ester der Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure mit Ammoniak schon bei 80° reagirt. Hieraus ersieht man auch, dass die Spaltung des Pentamethylenringes nicht nur zwischen der Gruppe CCl_2—C(OH), wie sie in der Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure besteht, sondern auch bereits zwischen der Gruppe CClH—C(OH) in der Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure erfolgen kann. Dem früheren Vorgange analog wird aus dem Ester der Dichlorsäure und Ammoniak sich zunächst das Amid der Säure bilden (1) und dieses nach vorheriger Spaltung und Bildung ganz ähnlicher, hier übergangener Zwischenproducte, endlich in ein Dichlordioxy-α-Picolin übergehen (2).

(1)



(2)



Die bisher mitgetheilten Eigenschaften dieser beiden stickstoffhaltigen Körper, des Tri- und Dichlordioxy-α-picolins, beweisen streng genommen nur, dass dieselben von ihrer

Ausgangssubstanz, dem leicht veränderlichen Pentamethylenderivat, in Folge ihrer Beständigkeit ganz verschieden sein müssen und sicher keine Säureamide sein können; ihr Verhalten ist allerdings das der Oxypiridine, allein ein positiver Beweis für ihre Zugehörigkeit zur Pyridinreihe hat sich trotz vieler mühsamer Versuche, die viel Zeit beanspruchten, leider nicht erbringen lassen.

Zunächst wurde das Trichlorderivat mit Zinkstaub destillirt. Vorläufige Versuche entschieden hier nicht, und desshalb wurde die Destillation mit 20 g vollkommen entwässerter Substanz im Wasserstoffstrom ausgeführt. Schon bei gelinder Erhitzung trat Zersetzung ein. Die Substanz verkohlte theilweise und es entwickelten sich Gase, die unabsorbirt durch die Vorlage gingen, in welcher sich stark salzsaure Platinchloridlösung befand; ihr Geruch erinnerte entfernt an gechlorte Kohlenwasserstoffe. Nun wurde stärker erhitzt, und endlich die Temperatur bis zur gelinden Rothgluth gesteigert. Es trat hiebei aber nur Ammoniak und kein Picolin auf.

Dieser negative Versuch könnte vielleicht an der Pyridinnatur dieser Substanz zweifeln lassen, denn Oxypyridine werden durch Zinkstaubdestillation in der Regel zu Pyridin reducirt; allein umgekehrt liefern die stickstoffhaltigen Körper aus Mekonsäure, obgleich sie Pyridinderivate sind, nach *Ost*[1]) dennoch auf diese Weise kein Pyridin.

So blieb nur übrig, die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor zu studiren, in der Hoffnung, zu chlorirten Picolinen zu gelangen. Allein auch hier verlief der Process in anderer Richtung.

[1]) J. pr. Ch. 27 (N. F.) pag. 274.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichlordioxy-α-Picolin.

Vollkommen entwässerte Substanz mit einem Ueberschuss an Phosphorpentachlorid zusammengebracht, reagirt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureentwicklung. Beim Erwärmen des Gemenges entsteht ein heftig riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist und sich mit Alkali nicht mehr in das ursprüngliche Product verwandelt. Dieses Oel besteht indess aus verschiedenen Substanzen; denn obgleich es durch Destillation mit Wasserdampf in leichter und schwerer flüchtige Producte getrennt worden war, besass doch keine dieser Fraktionen einen annähernd constanten Siedepunkt und ebenso wenig eine Neigung zur Krystallisation. Ein chlorirtes Picolin war darin sicher nicht enthalten, da selbst bei heftiger Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung oder mit Natrium in Alkohol kein Picolin nachgewiesen werden konnte.

Bei hoher Temperatur erzeugt Phosphorpentachlorid allerdings einen festen Körper und zwar in um so reichlicher Ausbeute, je höher man erhitzt; aber derselbe ist kein gechlortes Picolin, sondern ein

Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6.

Vollkommen rein ist derselbe nur schwierig zu erhalten; am besten durch 10stündiges Erhitzen des Trichlordioxy-α-picolins mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Rohre auf 360°. Bei seiner Darstellung kann viel Material durch Springen der Röhren verloren gehen, wenn man nicht folgendermassen verfährt:

Die vollkommen entwässerte Substanz wird mit dem mindestens 10fachen Gewichte Phosphorpentachlorid innig gemengt, und das Gemisch so lange gelinde erwärmt bis keine

Salzsäure mehr frei wird. Nun wird die halbflüssige Masse in Röhren gebracht, welche nach dem Zuschmelzen zunächst auf 200° und dann erst, nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur geöffnet worden sind, auf 360° erhitzt werden. Der Rohrinhalt wird über freiem Feuer vom Phosphorchlorid befreit und nachher mit Wasserdampf destillirt; hierbei geht ein Oel über, dessen mittlere Fraktionen sofort erstarren.

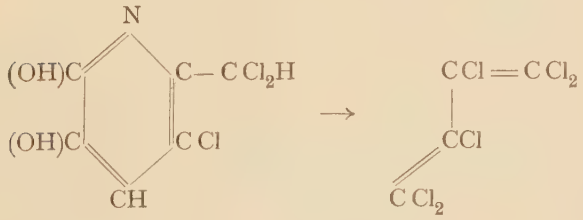
Diese in Spiessen krystallisirende Substanz, welche aus Aether mehrmals umkrystallisirt bei 32° schmilzt und bei 268—269° (mittlerer Barometerstand) nur unter geringer Zersetzung siedet, erwies sich als frei von Stickstoff und Wasserstoff.

I. 0,2015 g Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,1375 g Kohlensäure.

II. 0,1571 g Substanz gaben, nach *Carius*, 0,519 g Chlorsilber.

Berechnet für C_4Cl_6		Gefunden
C	18,43	18,60 p.Ct.
Cl	81,57	81,55 »

Man wird den Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 wohl anzusehen haben als ein **Perchlorbutin**, $CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2$, dessen Entstehung sich folgendermassen andeuten liesse:



Hiernach müssten also, neben dem Stickstoff, die beiden benachbarten hydroxylirten Kohlenstoffatome abgespalten werden; vielleicht sind auch diese in Orthostellung befindlichen sauerstoffhaltigen Gruppen die Veranlassung, dass ein chlorirtes Picolin nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von Brom und Wasser auf die chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren; Ueberführung derselben in Hexamethylenderivate.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure mit Brom und Wasser im Rohr bei 130° in unsymmetrisches Tetrabromdichloraceton, $CCl_2Br—CO—CBr_3$, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt; in gleicher Weise wird auch die ihr analoge Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure gespalten. Wirkt das Brom aber bei niedrigerer Temperatur ein, so entstehen Zwischenprodukte, welche ihrer Natur nach von der Muttersubstanz total verschieden sind und zeigen, dass in Wirklichkeit die Processe ganz andere Phasen durchlaufen, wie früher nach der einfachen Formulirung der Spaltung angenommen wurde.

Verbindung $C_6H_8Cl_3BrO_6$ aus Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure.

Wird 1 Theil Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure mit mindestens 5 Theilen Brom und dem gleichen Volum Wasser im Rohr 10 Minuten lang auf 120° erhitzt, so krystallisirt aus dem erkalteten Rohrinhalte, nachdem das überschüssige Brom abgedunstet ist, neben geringen Mengen heftig riechender Sub-

stanzen, die wohl halogenisirte Acetone sein mögen, fast in quantitativer Ausbeute ein neuer Körper.

Zur Reinigung desselben löst man ihn in warmem Wasser und setzt bis zum Eintritt alkalischer Reaction feste Soda hinzu, wobei die Verunreinigungen unter Chloroformbildung zerstört werden. Nachher wird mit Aether ausgeschüttelt; die ätherischen Extracte erstarren beim Zusatz von etwas Wasser sofort. Man erhält so, besonders bei langsamer Krystallisation, schön ausgebildete, kurze Säulen von quadratischem Querschnitt, welche sich durch grossen Glanz auszeichnen, oder treppenförmig auf einander gelagerte Aggregate. Dieselben schmelzen bei 87^0 und sind im Gegensatz zu ihrer Muttersubstanz in Wasser schwer löslich, leicht jedoch in Alkohol und Aether. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_8Cl_3BrO_6$, d. i. zu der einfachen Bildungsgleichung

$$C_6H_5Cl_3O_4 + Br_2 + 2H_2O = C_6H_8Cl_3BrO_6 + HBr.$$

I. 0,1514 g Substanz gaben im offenen Rohr verbrannt 0,1122 g Kohlensäure und 0,0265 g Wasser.

II. 0,1524 g Substanz lieferten 0,26536 g Halogen-Silber. Nach dem Glühen im Chlorstrom betrug die Gewichtsabnahme desselben 0,01881 g.

	Berechnet für $C_6H_8Cl_3BrO_6$	Gefunden	
C	19,9	20,2	— p.Ct.
H	2,2	1,9	— »
Cl	29,3	—	30,1 »
Br	22,1	—	22,2 »

Die Verbindung ist ein Hydrat; sie gibt, fein gepulvert über Schwefelsäure rasch 1 Molekül Wasser ab.

0,6241 g Substanz verloren innerhalb 24 Stunden 0,0308 g Wasser.

Berechnet für 1 Mol.		Gefunden
H_2O	5,0	4,9 p.Ct.

Ein zweites Molekül Wasser verliert sie über Schwefelsäure nur sehr langsam; ein drittes Molekül, welches man nach der später zu begründenden Structurformel noch annehmen könnte, ist dagegen nicht direct zu bestimmen.

Die entwässerte Substanz ist in heissem Chloroform ziemlich löslich und krystallisirt hieraus in schiefen Säulen von hexagonalem Querschnitt, die bei 136° schmelzen.

Ganz ähnlich wie diese Substanz aus Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure entsteht eine chlorärmere

Verbindung $C_6H_5Cl_2BrO_4$ aus Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure.

Brom in wässriger Lösung spaltet allerdings bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure langsam in Pentabromchloraceton, $CBr_3—CO—CClBr_2$, Oxalsäure und Kohlensäure. Entsprechend dieser leichteren vollständigen Zersetzung der Dichlorsäure ist das primäre Einwirkungsproduct viel schwieriger und nur in sehr kleiner Menge zu fassen. Die Isolirung desselben gelingt nur, sobald folgendermassen verfahren wird:

Eine concentrirte Lösung von 1 Theil Dichlorsäure wird rasch mit 5 Theilen Brom versetzt, sofort auf 60° gebracht und bei dieser Temperatur 5 Minuten lang erhalten; nachher kühlt man sofort ab und sorgt durch Einblasen von Luft für baldige Entfernung des überschüssigen Broms. Die Flüssigkeit wird

nun mit etwas verdünnter Sodalösung bis zur deutlich auftretenden alkalischen Reaction versetzt und alsdann ausgeäthert. Der Aether hinterlässt flächenreiche Krystalle der Verbindung $C_6H_5Cl_2BrO_4$.

Dieselbe ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 106—107°.

0,143 g Substanz gaben 0,1278 g Kohlensäure und 0,0262 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5Cl_2BrO_4$	Gefunden
C	24,67	24,4 p.Ct.
H	1,71	1,71 »

Diese beiden Verbindungen $C_6H_8Cl_3BrO_6$ und $C_6H_5Cl_2BrO_4$, welche ihrer empirschen Zusammensetzung nach als Bromsubstitutionsproducte der ursprünglichen Säuren $C_6H_5Cl_3O_4$ und $C_6H_6Cl_2O_4$, z. B. $C_6H_8Cl_3BrO_6$ als $C_6H_4BrCl_3O_4 + 2H_2O$, angesehen werden könnten, verhalten sich auch in manchen Punkten dieser Auffassung gemäss. So geht der Körper $C_6H_8Cl_3BrO_6$ wie die Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure mit Brom in wässriger Lösung bei 130° in unsymmetrisches Tetrabromdichloraceton, Oxalsäure und Kohlensäure über, und die ihr analoge Substanz $C_6H_5Cl_2BrO_4$ liefert ganz analoge Umsetzungsproducte. Auch reagiren die Bromderivate weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin und lassen sich sogar durch gelinde Reduction wieder in die ursprünglichen Säure

zurückverwandeln[1]). Allein trotzdem sich diese Derivate wie die ursprünglichen Säuren spalten und sogar, wie eben bemerkt, in dieselben durch gelinde Reduction übergehen, verhalten sie sich in sehr wesentlichen Punkten doch ganz abweichend.

Gegenüber der stark sauren Natur der Trichlor- und Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure sind diese Bromderivate nur ganz schwache Säuren. Sie lösen sich in Natriumcarbonatlösung nicht leichter als in Wasser, treiben in der Kälte keine Kohlensäure aus und lassen sich sogar aus einer alkalischen Lösung, — falls das Alkali nicht in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist, — durch Aether extrahiren, welches Verhalten sogar zu ihrer Trennung von den ursprünglichen Säuren benützt worden ist; — kurz, sie verhalten sich nicht wie Carbonsäuren, sondern wie Phenole mit negativen Substituenten.

Mit voller Schärfe trat die schwach saure Natur des Bromderivates $C_6H_8Cl_3BrO_6$ durch die Untersuchung seiner molekularen Leitfähigkeit hervor.

Herr Prof. *Ostwald*, welcher auch diese Versuche ausführen liess, äussert sich hierüber folgendermassen:

»Die ursprüngliche, bromfreie Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ erwies sich als recht stark[2]); dagegen war die Leitfähigkeit der bromhaltigen Substanz sehr gering;

v	μ
128	3,10
256	3,72
512	4,55

Sie leitet also etwa 70mal so schlecht als die Ausgangssubstanz; ausserdem folgen die Zahlen nicht dem Verdünnungsgesetz.«

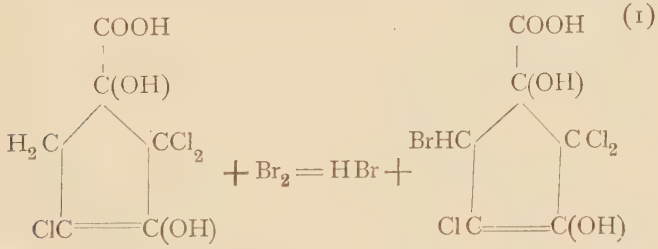
[1]) Vergl. Seite 41.

[2]) Vergl. Seite 18.

Da bei einfacher Substitution von Wasserstoff durch Brom eine stärker saure Substanz, also auch eine bedeutende Zunahme der molekularen Leitfähigkeit zu erwarten gewesen wäre, so kann die Abschwächung des sauren Charakters nur dadurch erklärt werden, dass bei der Bromirung zugleich das Carboxyl verschwindet; und da es nicht als Kohlensäure abgespalten wird, kann es sich nur in Carbonyl umwandeln, muss also in dieser Form in den Pentamethylenring wieder eingeschoben werden. Die Verbindung $C_6H_8Cl_3BrO_6$ muss also ein Derivat des Hexamethylens sein, und **bei der Einwirkung des Brom auf Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure erfolgt also zugleich eine Umwandlung eines C_5—Ringes in einen C_6—Ring.**

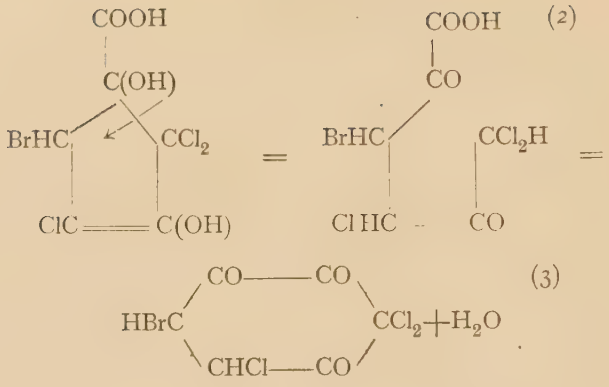
Man wird sich diesen Vorgang etwa so vorzustellen haben:

In der ersten Phase der Umwandlung, welche die Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure unter dem Einfluss von Brom in wässriger Lösung erleidet, wird wohl die echte bromirte Säure (1) entstehen, diese aber sogleich an derselben Stelle aufgespalten werden, an welcher sich die ursprüngliche Säure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure öffnen lässt; es entsteht so eine hypothetische Fettsäure (2)[1]), welche sogleich unter Verlust des sauren Hydroxyls durch Wasseraustritt ein **Trichlorbromtriketohexamethylen** bildet (3):

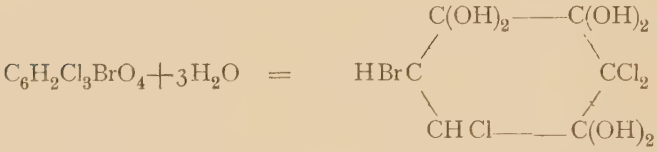


(1)

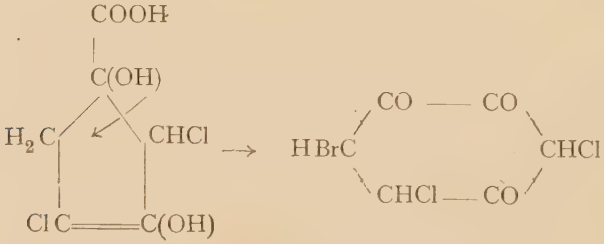
1) Siehe folgende Seite.



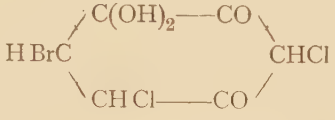
Die wasserhaltige Verbindung $C_6H_8Cl_3BrO_6$ ist demnach als ein **Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens** aufzufassen



Das chlorärmere Product $C_6H_5Cl_2BrO_4$ aus Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure und Brom in wässriger Lösung bildet sich natürlich ganz analog und ist ein **Dichlorbromtriketohexamethylen**:



beziehentlich ein **Dihydrat** desselben, etwa von der Form



In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung des Bromderivates $C_6H_8Cl_3BrO_6$ steht die überraschendste Reaktion desselben, die

Ueberführung von Trichlorbromtriketohexamethylen in Chlorbromanilsäure.

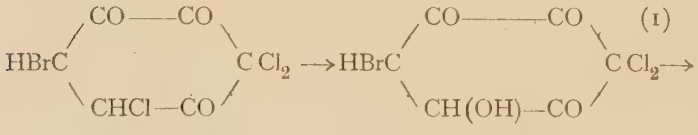
Die Substanz $C_6H_8Cl_3BrO_6$, das »Trichlorbromtriketohexamethylen« löst sich in überschüssiger concentrirter Natronlauge leicht auf; beim starken Erhitzen der Lösung entstehen in geringer Ausbeute rothe Krystalle, die zweckmässig durch Abpressen am Thonteller gereinigt werden. Dieselben sind nichts anderes als chlorbromanilsaures Natron. Die Ueberführung des Triketons in dieses Salz erfolgt jedoch quantitativ durch Alkalicarbonat. Dasselbe löst sich in concentrirter Sodalösung erst beim Erwärmen auf; die anfangs farblose Lösung wird beim Erhitzen violett und setzt beim Kochen die charakteristischen rothen Schuppen des chlorbromanilsauren Natrons ab. Dieselben werden abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Man erhält so eine, dem Natronsalz äusserlich sehr ähnliche, aber viel schwerer lösliche Substanz; dieselbe besitzt alle Eigenschaften und zufolge der mit luft-

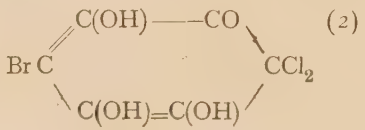
trockener Substanz ausgeführten Halogenbestimmung auch die Zusammensetzung der mit 1 Molekül Wasser krystallisirenden **Chlorbromanilsäure.**

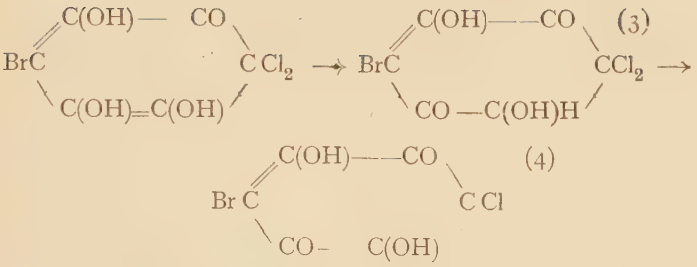
0,1238 g Substanz gaben 0,15521 g Halogensilber; dieses verlor beim Glühen im Chlorstrom 0,02059 g.

	Berechnet für $C_6ClBr(OH)_2O_2 + H_2O$	Gefunden
Cl	13,1	13,6 p.Ct.
Br	29,5	29,9 »

Die unter Austritt zweier Moleküle Salzsäure erfolgende Verwandlung des Trichlorbromtriketohexamethylens in Chlorbromanilsäure lässt sich zwar durch die summarische Gleichung $C_6H_8Cl_3BrO_6 = 2HCl + 2H_2O + C_6H_2ClBrO_4$ einfach darstellen, erklärbar ist sie aber nur auf ziemlich complicirte Weise. Man wird sich vorzustellen haben, dass zuerst ein Hydroxyl an Stelle eines Chloratoms aufgenommen wird (1), dass hierauf die Wasserstoffatome, wie dies aus (2) und (3) ersichtlich ist, so verschoben werden, dass ein Chloratom mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure austreten kann, wodurch endlich nach Formel (4) Chlorbromanilsäure entsteht:







Wie durch diese Reactionen ein Derivat des Pentamethylens auf glatte Weise in ein unzweifelhaftes Hexamethylenderivat verwandelt worden ist, so ist auch das Umgekehrte ebenso leicht möglich. Die

Reduction des Trichlorbromtriketohexamethylens

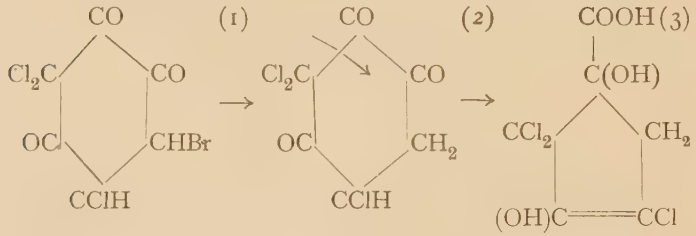
liefert nämlich die ursprüngliche bromfreie Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure, bedeutet also die **Umwandlung eines C_6—Ringes in einen C_5—Ring.**

Auch dieser Vorgang vollzieht sich sehr glatt und bereits in der Kälte. Wird Trichlorbromtriketohexamethylen, und zwar wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Natriumamalgam behandelt bis eben Wasserstoffentwicklung bemerkt wird, so geht es wieder in die ursprüngliche Trichlorpentendioxycarbonsäure über; letztere wurde im Aetherextract der angesäuerten Lösung durch den Schmelzpunkt und ihr charakteristisches Ammonsalz nachgewiesen.

Das Trichlorbromtriketohexamethylen (1)[1]) ist also auch in dieser Hinsicht ein sehr unbeständiger Körper; es wird sich wohl zunächst zu Trichlortriketohexamethylen (2) redu-

[1]) Siehe folgende Seite.

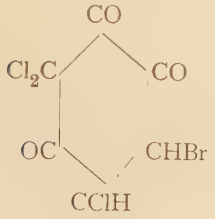
ziren; allein das letztere muss freiwillig in die ursprüngliche Carbonsäure (3) zurückverwandelt werden:

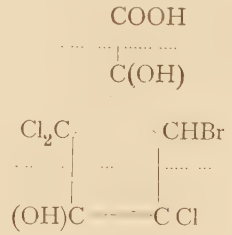


Uebrigens besitzt allem Anscheine nach das bromirte Trichlortriketohexamethylen bereits in wässriger Lösung eine gewisse Neigung, theilweise in die isomere, an sich nicht im freien Zustande isolirbare Trichlorbrom-R-Pentendioxycarbonsäure überzugehen, da nach *Ostwald's* Beobachtungen das molekulare Leitungsvermögen des Trichlorbromtriketohexamethylens nach längerem Stehen seiner wässerigen Lösung langsam zunimmt; es war z. B. in einer Stunde von 4,5 auf 10 gestiegen. Da diese allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende besser leitende Substanz, d. i. diese stärkere Säure, weder Salzsäure, noch Bromwasserstoff, noch Chlorbromanilsäure ist, so muss dieselbe wohl die im freien Zustande nicht isolirbare bromirte Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure darstellen.

Auch der Umstand, dass das Trichlorbromtriketohexamethylen durch weitere Einwirkung von Brom und Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton übergeführt wird, lässt sich nur mit der Annahme erklären, dass nicht das Triketon an sich, sondern die aus demselben vorher gebildete isomere Carbonsäure gespalten wird; denn ein Blick auf die beiden folgenden Formeln zeigt sofort, dass man die besagte Spaltung mit derjenigen des Ketons un-

möglich, mit derjenigen der R-Pentencarbonsäure aber sehr leicht erklären kann.



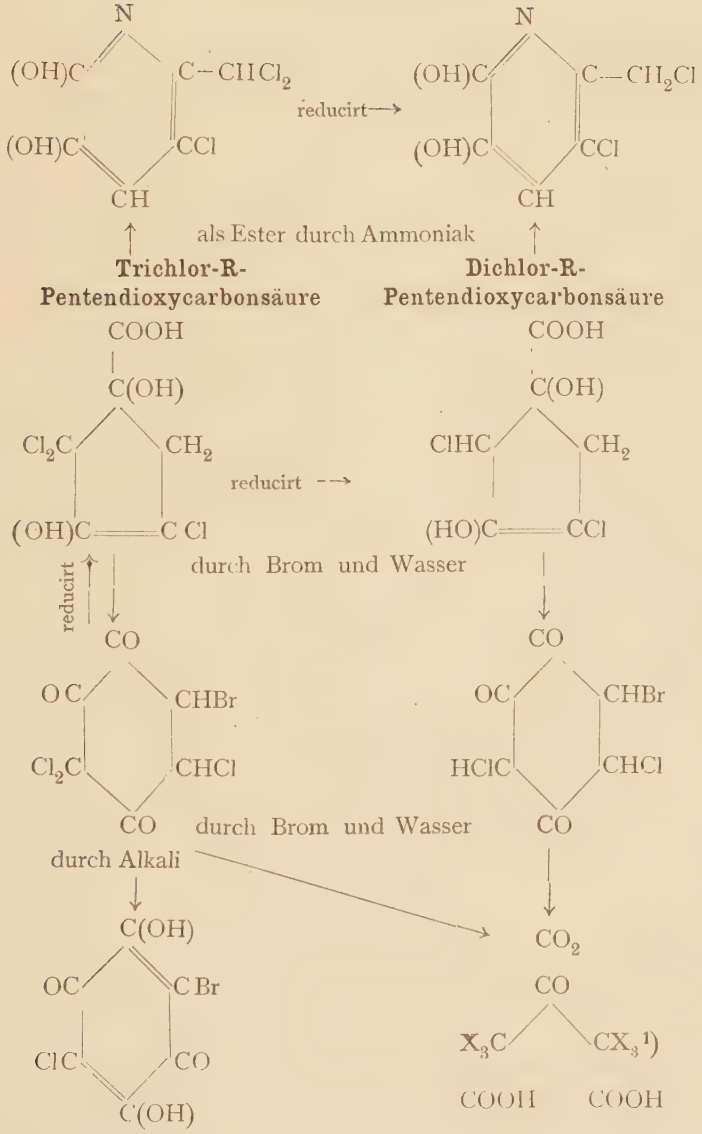


Diese hier mitgetheilten Thatsachen bieten wohl die treffendsten Beispiele dafür dar, dass, entgegen dem früheren Dogma von der Beständigkeit der Kohlenstoffbindung in Ringen, auch die Kohlenstoffatome eines Ringes unter Umständen, d. i. durch den Einfluss der an den Ring gebundenen negativen Radicale, mit grösster Leichtigkeit von einander gelöst, aber auch wieder verbunden werden können, sei es zu demselben, sei es zu einem andern Kohlenstoffringe oder zu einem Kohlenstoff-Stickstoffringe.

Die aus Phenol entstehende Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure und die durch Reduction aus ihr hervorgehende Dichlor-R-Pentendioxycarbonsäure, also Körper mit einem Ring von fünf Kohlenstoffatomen, können einerseits (durch Einwirkung von Ammoniak auf ihre Ester) in Derivate des Pyridins, andererseits (durch Brom in wässriger Lösung) in halogenisirte Triketohexamethylene, also Körper mit einem Ring aus sechs Kohlenstoffatomen, übergeführt werden. Allein noch auffallender ist das Verhalten der letzteren Hexamethylen-

derivate. Das Trichlorbromtriketohexamethylen ist eben so leicht (durch Einwirkung von Soda) in ein unzweifelhaftes Hexamethylenderivat, in Chlor-Bromanilsäure überzuführen, als (durch Reduction) in ein ebenso unzweifelhaftes R-Pentenderivat, die ursprüngliche Trichlor-R-Pentendioxycarbonsäure, zu verwandeln. Die Beständigkeit des Hexamethylenringes ist also hier die denkbar geringste; bei der gleichen Leichtigkeit, mit welcher aus diesem Hexamethylenderivat Hexamethylen- und Pentamethylenderivate gebildet werden, lässt sich das Vorhandensein des C_6-Ringes in demselben überhaupt nur indirect, d. i. durch die Abwesenheit der Gruppe COOH nachweisen.

Diese Umwandlungen der chlorirten R-Pentendioxycarbonsäuren seien nochmals im Zusammenhange schematisch zusammengestellt, wobei allerdings die überall anzunehmenden Zwischenphasen weggelassen worden sind:



[1]) X bedentet ein Atom Chlor oder Brom.

II.

Ueber Hydroxamsäuren der Fettreihe.

Wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride oder Säureaether Amide gebildet werden, so liefert das Hydroxylamin bekanntlich mit denselben Verbindungen Substanzen, welche wegen dieser Analogie in der Entstehung von *Lossen*, dem Entdecker des Hydroxylamins, zuerst auch als Oxyamide im Sinne der Formel $C_n H_{2n+1} CO . NH(OH)$ aufgefasst, aber wegen ihres viel deutlicher ausgesprochenen sauren Charakters im Gegensatz zu den neutralen Säureamiden als Hydroxamsäuren bezeichnet wurden[1]). Durch die weiteren umfangreichen Arbeiten *Lossen's*, nach welchen anfangs die Gleichwerthigkeit der Amidwasserstoffatome im Hydroxylamin bezweifelt werden musste, und durch die späteren Untersuchungen anderer Forscher wurde die ursprüngliche Ansicht über die Constitution dieser »Hydroxamsäuren« modificirt. Man konnte sie allerdings als hydroxylirte Säureamide, $RC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown N(OH) \\ H\end{matrix}$, aber auch als Verbindungen von dem Typus $RC\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N(OH)\end{matrix}$ auffassen. Da sich die Constitution der bestrittenen Atomgruppen $CO\,NH(OH)$ und $C(OH):N(OH)$ nur durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome und der Bindungen unterschied, zählte man sie auch zu den tautomeren Substanzen, die im Sinne beider

[1]) Ann. Ch. Ph. 150,214.

Formeln reagiren. Erst vor Kurzem wurde von *Lossen*[1]) die Frage nach deren Constitution im Sinne der letzteren Formel endgültig beantwortet: Hydroxamsäuren sind nicht mehr als Oxyamide, sondern vielmehr als den Oximidoäthern, den Amidoximen u. s. w. analog gebildete Verbindungen aufzufassen; sie sind also Säuren, deren Carbonylsauerstoffatom durch die Oximidgruppe ersetzt ist: $RC\begin{matrix}N(OH)\\(OH)\end{matrix}$.

Der in Folgendem gelieferte Beitrag zur Kenntniss der Hydroxamsäuren betrifft übrigens nicht die Constitutionsfrage, sondern gibt nur eine neue, allerdings sehr bequeme Methode zu ihrer Darstellung, nach welcher auch die bisher mit Ausnahme der Oxalohydroxamsäure noch unbekannten Hydroxamsäuren der Fettreihe zugänglich gemacht worden sind.

Hydroxamsäuren sind, wie erwähnt, bisher erhalten worden erstens durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurechloride; auf diese Weise hat namentlich *Lossen* zahlreiche aromatische Hydroxamsäuren und gleichzeitig auch Di- und Trisubstitutionsproducte des Hydroxylamins gewonnen; zweitens durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureaether; diese ursprüngliche Methode hat zur Gewinnung von Oxalohydroxamsäure geführt, ist aber alsdann wegen ungünstiger Ausbeuten verlassen worden, und erst *Jeanrenaud*[2]) zeigte, dass diese Reaktion bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis ziemlich glatt verläuft, und viele aromatische Säureaether, namentlich aber die Orthooxycarbonsäureaether, in Hydroxamsäuren verwandelt.

Gelegentlich sei zu dieser Methode bemerkt, dass nach einigen von mir ausgeführten Versuchen die Ausbeute an Hydroxamsäure durch Verdopplung der Menge des Hydroxylamins noch

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 252,170.
[2]) Berichte XXII, 1270.

gesteigert werden kann. Während z. B. *Jeanrenaud*[1]) durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoësäureaether, 1 Mol. Natriumaethylat und 1 Mol. freiem Hydroxylamin im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{matrix}OC_2H_5\\COC_2H_5\\ONa\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}N(OH) = 2C_2H_6O + C_6H_5C\begin{matrix}N(OH)\\ONa\end{matrix}$$

40 p.Ct. der theoretisch berechneten Menge Benzhydroxamsäure erhielt, kann die Ausbeute bis auf 60 p.Ct. gesteigert werden, wenn man, im Uebrigen nach *Jeanrenaud* verfahrend, 2 Mol. freies Hydroxylamin, also Hydroxylamin im Ueberschuss, anwendet.

Allein beide Methoden versagten, im Allgemeinen wenigstens, in der Fettreihe.

Hydroxamsäuren der Fettreihe entstehen durch die dritte, von mir aufgefundene Methode, durch **Einwirkung von Hydroxylamin auf Fettsäureamide** und zwar sowohl bei Anwendung der freien Base als auch ihres salzsauren Salzes im Sinne der Gleichung

$$C_nH_{2n+1}.CONH_2 + NH_2(OH) = NH_3 + C_nH_{2n+1}C\begin{matrix}N(OH)\\(OH)\end{matrix}$$

Diese Reaktion ist in mehrfacher Hinsicht auffallend. Erstens weil ein Säureamid bekanntlich selbst gegen starke Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist und daher auch von dem schwach basischen Hydroxylamin nicht angegriffen werden sollte; zweitens weil, wenn doch Einwirkung einträte, viel eher unter Abscheidung von Wasser Ersatz des Carbonylsauerstoffatoms durch Oximid und Entstehung eines Amidoxims, $C_nH_{2n+1}C\begin{matrix}N(OH)\\NH_2\end{matrix}$, zu erwarten

[1]) l. c.

gewesen wäre, um so mehr, als bereits von *Tiemann*[1]) aus Thioacetamid Aethenylamidoxim erhalten worden ist nach der Gleichung

$$CH_3CS\,NH_2 + NH_2OH = H_2S + CH_3C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}.$$

Acethydroxamsäure, $CH_3 . C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$.

Dieselbe wird hiernach vollständig rein und in nahezu quantitativer Ausbeute folgendermassen gewonnen:

Aus äquivalenten Mengen von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin wird eine concentrirte wässerige Lösung hergestellt, die so lange sich selbst überlassen bleibt, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Man säuert nachher mit Essigsäure schwach an und versetzt nun mit essigsaurem Kupfer im Ueberschuss; das Kupfersalz der Acethydroxamsäure scheidet sich sodann als ein fast unlöslicher, dunkelgrüner, voluminöser Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Absaugen und öfteren Waschen, das bei der Beschaffenheit des Salzes immer einige Zeit in Anspruch nimmt, in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung hinterbleibt beim Verdunsten das Hydrat der Acethydroxamsäure, $CH_3 . C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix} + {}^1/_2H_2O$.

Uebrigens ist es auch möglich, bei der Darstellung der Hydroxamsäure den etwas umständlichen Weg der Isolirung

---

[1]) Berichte XIX, 1669.

und Zersetzung des Kupfersalzes zu umgehen. Man hat die wässrige Lösung von Acetamid und Hydroxylamin nur einzudampfen und den Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether zu extrahiren. Die Hydroxamsäure bleibt alsdann beim Verdunsten des Auszugs zurück, lässt sich aber auf diese Weise von kleinen Mengen anhaftenden Salmiaks nur sehr schwierig befreien. Zur Reingewinnung der Acethydroxamsäure ist desshalb der erste, obwohl umständlichere Weg, dem zweiten vorzuziehen. Das

Hydrat der Acethydroxamsäure, $C_2H_5O_2N+{}^1/_2H_2O$,

krystallisirt in spiessigen Aggregaten oder auch in wohlausgebildeten Individuen, welche anscheinend dem monoklinen Systeme angehören, ist überaus leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether, so dass es aus einer genügend concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt werden kann; alsdann schmilzt es bei 58—59°, jedoch wegen seiner grossen Hygroskopicität, nicht scharf.

0,121 g Substanz gaben 0,1266 g Kohlensäure und 0,0774 g Wasser.

0,1802 g Substanz lieferten bei 12,6° und 726 mm 27,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_2H_5O_2N+{}^1/_2H_2O$		Gefunden	
C	28,57	28,53	— p.Ct.
H	7,10	7,10	— »
N	16,67	—	17,07 »

Wie die übrigen Hydroxamsäuren zeigt auch diese Verbindung, in saurer oder neutraler Lösung mit Eisenchlorid

versetzt, eine dunkelkirschrothe Färbung, mit welcher Reaktion sich selbst sehr geringe Mengen sehr deutlich nachweisen lassen. Die saure Natur derselben documentirt sich durch die Existenz des oben erwähnten charakteristischen Kupfersalzes; Mercuri- und Bleisalze werden von ihr nicht gefällt, ammoniakalische Silberlösung aber bereits in der Kälte augenblicklich reduzirt. Uebrigens reagirt die Acethydroxamsäure im Gegensatz zur Oxalohydroxamsäure und den aromatischen Hydroxamsäuren neutral. Aus heissem Wasser krystallisirt sie unverändert heraus; Salzsäure spaltet sie zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber in der Hitze in Hydroxylamin und Essigsäure.

Das auf obige Weise erhaltene Hydrat gibt im Vacuum über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser ab; die **wasserfreie Acethydroxamsäure** schmilzt alsdann bei 87—88° und zersetzt sich langsam gegen 100°.

0,1434 g Substanz gaben 0,1647 g Kohlensäure und 0,08405 g Wasser.

0,1248 g Substanz lieferten bei 13,5° und 721 mm 21,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N$	Gefunden	
C	32,00	31,87	— p.Ct.
H	6,66	6,43	— »
N	18,67	—	19,34 »

Wegen der grossen Hygroskopicität der Acethydroxamsäure konnte dieselbe auch im vollständig wasserfreien Zustande nicht krystallisirt erhalten werden, denn selbst entwässerte Präparate, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, schmolzen stets niedriger als bei 87°.

Das bereits mehrfach erwähnte

Kupfersalz der Acethydroxamsäure, $C_2H_4O_2NCu(OH)$

bildet, frischgefällt, einen schwer zu filtrirenden, dunkelgrünen, anscheinend amorphen Niederschlag; unter einem stark vergrössernden Mikroskop erkennt man aber deutlich Blättchen. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, etwas löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether.

Zur Analyse wurde es aus verdünnter Lösung der Acethydroxamsäure mit Fehling'scher Lösung gefällt, abfiltrirt, sehr oft ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_4O_2N\,Cu\,(OH)$	
Cu	41,00	41,90 p.Ct.

Da die Substanz durch Auswaschen nicht völlig gereinigt werden kann, ergab die Analyse keine scharf stimmende Zahl. Bemerkenswerth ist nur, dass dieses Kupfersalz der Acethydroxamsäure ein basisches ist, während die Salze anderer Hydroxamsäuren entweder neutrale oder saure sind. Die Acethydroxamsäure erinnert also hierin vielmehr an das gleichfalls neutral reagirende Aethenylamidoxim mit einem Kupfersalz von der Formel $C_2H_5ON_2Cu(OH)$.

Auch Formamid reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung von **Formhydroxamsäure,** $HC\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix}$. Salzsaures Hydroxylamin löst sich in alkoholischem Formamid auf, und nach einiger Zeit krystallisirt Salmiak aus; die Lösung enthält nun

grösstentheils Formhydroxamsäure. Wässrige Lösungen derselben färben sich, mit Eisenchlorid versetzt, ebenfalls tief dunkelroth; auch sie bildet ein dunkelgrünes Kupfersalz, das indessen noch schwieriger zu reinigen ist als jenes der Acethydroxamsäure. Desshalb konnte die Formhydroxamsäure, eine neutral reagirende Flüssigkeit, bisher noch nicht vollständig rein erhalten werden. Ihre Untersuchung bleibt vorbehalten, ebenso wie die der höher molekularen Hydroxamsäuren der Fettreihe.

Dagegen wurde auch die **Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetanilid,** als phenilirtes Acetamid, untersucht. Dasselbe setzt sich hierbei auch entsprechend dem allgemeinen Schema um in Acethydroxamsäure und Anilin, allein bedeutend langsamer und nur unvollständig. Selbst nach stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung beider Substanzen finden sich noch immer bedeutende Mengen von Anilid in derselben vor.

Dagegen zeigt die **Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamid,** dass die Reaktion auch mit aromatischen Säureamiden gelingt:

Eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Benzamid und freiem Hydroxylamin wurden etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dieselbe färbte sich nachher mit Eisenchlorid versetzt dunkelroth und gab nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in ziemlicher Menge einen dunkelgrünen voluminösen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren, mit verdünnter Salzsäure versetzt, **Benzhydroxamsäure,** $C_6H_5C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$, in Form rhombischer Blättchen vom Schmelzpunkt 124—125° hinterliess.

0,1519 g Substanz lieferten bei 12,6° und 726 mm 14,68 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$	Gefunden
N	10,22	10,85 p.Ct.

Hierbei bleiben indess bedeutende Mengen von Benzamid unverändert. Selbst nach 10 stündigem Kochen war nur etwa die Hälfte der angewandten Menge Benzamid (20 g) in Hydroxamsäure übergegangen, wesshalb auch die letztere nur durch ihr Kupfersalz, nicht durch einfache Fällung, rein gewonnen werden konnte. Man ersieht also hieraus, dass die aromatischen Säureamide gegenüber Hydroxylamin weniger glatt reagiren, als die fetten Amide.

Es lassen sich also nunmehr Hydroxamsäuren auf dre verschiedene Weisen vermittelst Hydroxylamin erhalten, nämlich erstens aus **Säurechloriden** *(W. Lossen)*, zweitens aus **Säureaethern** *(W. Lossen, Jeanrenaud)*, drittens aus **Säureamiden** *(C. Hoffmann)*. Die erste Methode wird vorzugsweise in der Benzolreihe, die zweite ebenfalls bei aromatischen Säuren, ausschliesslich aber bei Orthooxycarbonsäuren anzuwenden sein, wogegen die dritte in der Fettreihe entschieden den Vorzug verdient.

Zum Schlusse sei noch die Bemerkung gemacht, dass die Hydroxamsäuren der Fettreihe den Nitrokörpern der Fettreihe isomer sind. Schon dadurch würde die Ansicht *Kissels* über die Constitution der primären Nitrokörper, deren Unhaltbarkeit übrigens bereits von *V. Meyer* überzeugend erwiesen worden ist, widerlegt werden.

Da das Nitroaethan durch Salzsäure bei 140° in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt, so ertheilte ihm *Kissel*[1])

[1]) Berichte XIX, Ref. 875.

auf Grund dieser Reaktion, aber ohne Berücksichtigung der übrigen Eigenschaften, die Formel $CH_3C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$, d.i. diejenige der Acethydroxamsäure. Da nun aber der Körper aus Acetamid und Hydroxylamin die echte Hydroxamsäure darstellt und als solche verschieden von dem Körper aus Aethyljodid und Silbernitrit ist, so kann schon aus diesem Grunde der letztere nicht Acethydroxamsäure sein. Immerhin wird man wohl annehmen müssen, dass bei der relativ hohen Temperatur ein Uebergang des Nitroaethans in die begünstigtere Atomgruppirung der Acethydroxamsäure stattfindet, dass diese aber natürlich unter diesen Bedingungen sofort in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt.